

3

<特公昭40-27056>

JP40-27056

Patent Assignee; Pennsalt Chemicals Corporation

Title of the Invention: Composition comprising a stabilized aromatic vinyl compound

CLAIM:

1 A composition comprising an aromatic vinyl compound containing a N,N-di(lower alkyl)hydroxylamine salt derived from a fatty acid having 2 to 18 carbon atoms, wherein the amount of N,N-di(lower alkyl)hydroxylamine salt is enough to inhibit the polymerization.

安定化された芳香族ビニル化合物を含む組成物

特 願 昭 39-59672  
出 願 日 昭 39.10.22  
優先権主張 1933.10.30 (アメリカ国) 319956  
発 明 者 ハリー、エルアー、アルバート  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州モンゴメリー郡ラファイエット、ヒル、ジャクソン、ドライブ4131  
出 願 人 ペンサルト、ケミカルズ、コーポレーション  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州フィラデルフィア2、スリー、ペン、ヤンター、ブラザ  
代 表 者 ダブリュー、エー、ラランド、ジュニア  
代 理 人 弁理士 山際宏

発明の詳細な説明

本発明は、芳香族ビニル化合物の安定化及び得られた安定化された組成物に関する。

スチレン、ジビニルベンゼン、アルファ・メチル・スチレン等の如き芳香族ビニル化合物は放置すると重合する傾向にあることが知られており、そしてこの早期重合を防止するためにこれまで多数の抑制剤が使用されていた。先に使用された抑制剤の中にはN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン類及び例えば塩酸塩及び硫酸の如きそれらの単純な無機塩があり、そしてそのような技術が米国特許第2965685号、第2225471号及び第2318212号に教示されている。しかしながらここに安定化剤として2~18個の原子を含む脂肪酸のN,N-ジ低級アルキルヒドロキシルアミン塩を使用することにより芳香族ビニル化合物の安定化において驚くべき改善が達成されることが分つた。

安定化剤として脂肪酸のN,N-ジ低級アルキルヒドロキシルアミン塩のみが有効であるということは驚くべきことである。相当する芳香族カルボン酸塩(例えばベンゾエート、サリシレート等)はたとえそれらが芳香族ビニル化合物と本来相溶性及び融和性を有するけれども芳香族ビニル化合物用の安定剤として無効である。

本発明を論議するに際し、使用される脂肪酸カルボン酸塩はN,N-ジ低級アルキルヒドロキシルアミン塩すなわち窒素原子に1~6個の炭素原子を含む二つのアルキル基が結合しているヒドロキシルアミンの塩、例えばN,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジプロピルヒドロキシルアミン、N,N-ジイソプロピルヒドロキシルアミン、N,N-ジアミルヒドロキシルアミン、N,N-ジ-n-プロピルメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルメチルヒドロキシルアミン、N,N-

ブチルメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジヘキシルヒドロキシルアミン等の塩であることが理解されるであろう。同様に本発明のN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン塩は、本発明を説明するために明細書全体を通してスチレンが用いられるであろうけれども、スチレン、ジビニルベンゼン、アルファ・メチルスチレン、枝メチル化スチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、枝ハロゲン化スチレン等の如きビニル化合物と一緒に使用されることが理解されるであろう。

N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン類の脂肪酸カルボン酸塩類は2~18個の炭素原子を含有する脂肪酸カルボン酸類(例えば脂肪酸)のそれであり、そして酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等である。

ビニル化合物の早期重合を抑制するために本発明方法において使用する時には、化合物は好ましくはビニル化合物の約0.1~2(重量)%の濃度で使用されるであろう。しかしながらより高い濃度と同様により低い濃度も亦使用できることが理解されるべきである。そして一般に有効な範囲は安定化されるべきビニル化合物の約0.001~5(重量)%の間で変化するのである。

脂肪酸のN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン塩類は次の如くして製造される。

N,N-ジエチルヒドロキシルアミン・アセテート

攪拌しそして10~15℃に冷却しながら120g(2.0モル)の氷酢酸を192g(2.0モル)の92.8%N,N-ジエチルヒドロキシルアミンに滴加した。得られた液状生成物の分析では9.28%の窒素を示した。窒素の理論値は9.39%である。

N,N-ジエチルヒドロキシルアミン・ステアレート

92g(1.0モル)の92.8%N,N-ジエチルヒドロキシルアミンと285g(1.0モル)のステアリン酸との混合物を加温し、そしてすべての酸が溶融するまで45~50℃で攪拌した。得られる生成物は終局的には固化して室温よりわずかに高い融点を持つ淡褐色固体になるような液体であつた。

N,N-ジエチルヒドロキシルアミン・プロピオネート

攪拌しながら93g(1.25モル)のプロピオン酸を128g(1.25モル)の87.8%N,N-ジエチルヒドロキシルアミンに加え、そして次いで水蒸気浴上で1時間半90~100℃に加熱して室温において液状であるような生成物を製造した。

N,N-ジエチルヒドロキシルアミン・ラウレート

100g(0.5モル)の精製したラウリン酸(融点42~43℃)及び44.5g(0.5モル)の99.7%N,N-ジエチルヒドロキシルアミンの混合物をビーカー中で40℃に加温し、酸を完全に溶解させた。生成物は0.1N.HClO<sub>4</sub>での非水性滴定

による分析試験で98.98% ジエチルヒドロキシルアミン・ラウレートを示す黄色液体であった。

N, N-ジ-*n*-ブチルヒドロキシルアミン・ラウレート

6.2g (0.04 モル) の 92.5% N, N-ジ-*n*-ブチルヒドロキシルアミン及び精製したラウリン酸 (融点 42~43℃) の混合物を酸が溶融して淡褐色液体生成物が得られるまでビーカー中で僅かに加温した。

本発明の効果を説明するために次の実施例を示す。

#### 実施例 1

種々の N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン塩を含むスチレン及び抑制剤を含まない対照スチレンの重合を膨脹試験によつて比較した。使用した膨脹計は 25ml 容量の大きさ及び 2.0mm 孔の 80cm 毛細管を持つ括弧型のものである。開いた毛細管頂部を小さなガラス玉でせんをして単量体の蒸発を除去した。抑制剤及び如何なる不純物をも含まないことを確実にするために使用したスチレンは重合に先立つて蒸溜し、そして氷室に保持した。スチレン供給物をスチレンの底部の下に延びる管を通して吸引させることによつて膨脹計に吸入した。次いで膨脹計は、バルブ及び毛細管の 5cm が油水面下に水没するように鉱油浴中に置く。次いで油浴を加熱してスチレンの温度を 120±0.2℃ に上昇させた。サーモスタットの調節された浴中に膨脹計を浸漬させて熱的平衡に達させるために溶液に対して約 15 分間を必要とした。

最初加熱に際して、毛細管中のスチレンの容量は与えられた水準に増大した。その後重合が開始しそして継続するにつれて毛細管中の液体の水準は漸次的に降下する。かくして毛細管中の液体の容量の減少を直接測定して発生した重合の量が表示されるより少ない減少はより大なる阻止を示す。次の表は試験した化合物及び得られた結果を示す。

第 1 表

スチレンに於ける 0.5(重量)% の N, N-ジエチルヒドロキシルアミン塩の安定化効果

	120℃において2時間での高さの減少	
	cm	対照に対する(%)
A		
対 照	28.5	—
ジエチルヒドロキシルアミン	4.2	15.8
ジエチルヒドロキシルアミン・アセテート	0.7	2.6
B		
対 照	31.3	—
ジエチルヒドロキシルアミン	2.3	73.5

ジエチルヒドロキシルアミン・プロピオネート	0.7	21.0
-----------------------	-----	------

#### C

対 照	39.8	—
ジエチルヒドロキシルアミン	6.2	15.6
ジエチルヒドロキシルアミン塩酸塩	7.0	17.6
ジエチルヒドロキシルアミン・ベンゾエート	30.0	75.4
ジエチルヒドロキシルアミン・サリチレート	18.2	45.7
ジエチルヒドロキシルアミン・ステアレート	1.7	4.3

ジエチルヒドロキシルアミンの脂肪酸塩はジエチルヒドロキシルアミン、その塩酸塩又はその芳香族カルボン酸塩に比して著しく優れた重合抑制剤であることが前記第 1 表から明らかである。

#### 実施例 2

ジエチルヒドロキシルアミンアセテートを用い、スチレンの 0.1(重量)% の濃度において実施例 1 の評価方法を繰り返した。スチレンの重合は著しく抑制され、抑制剤なしで得られたものの値が 8% 生じるにすぎなかつた。

#### 実施例 3

実施例 1 と同じ方法による 0.1% 濃度における二つのラウリン酸塩の評価では次の結果が示された。

化 合 物	120℃において2時間での高さの減少	
	cm	対照に対する(%)
対 照	71.0	—
N, N-ジエチルヒドロキシル・ラウレート	7.8	11.0
N, N-ジ- <i>n</i> -ブチルヒドロキシルアミン・ラウレート	3.3	4.6

本発明に従つて抑制剤を使用するに際し、N, N-ジ低級アルキルヒドロキシルアミンは最初に未抑制スチレンに溶解して貯蔵溶液を得ることができる。この貯蔵溶液の一部を次いで安定化されるべきスチレンに対する添加剤として使用する。この方法で安定化剤は容易に取り扱われ、貯蔵されそして輸送される。

前記の記載及び実施例から、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく多くの変化及び変形がなされることが理解されるであろう。

#### 特許請求の範囲

1 重合を抑制する量の 2~18 個の炭素原子を含有する脂肪酸から誘導される N, N-ジ低級アルキルヒドロキシルアミン塩を含有する芳香族ビニル化合物を含む組成物。